

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-176330

⑬ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月24日

B 01 D 71/82
// B 01 D 71/38

5 0 0

8822-4D
8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 荷電型分離膜の製造方法

⑯ 特 願 平2-304865

⑰ 出 願 平2(1990)11月9日

⑱ 発 明 者	小 松 賢 作	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	岡 本 健 彦	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	楠 戸 修	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ	岡山県倉敷市酒津1621番地	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

荷電型分離膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

合成高分子と溶媒、非溶媒又は膨潤剤からなる溶液をノズルから凝固浴へ押し出して製膜する際に、凝固液として荷電基を有する0.1~20重量%の親水性高分子を含有する溶液を用いることを特徴とする荷電型分離膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は蛋白等の吸着が少なく、かつ耐汚染性及び選択透過性に優れた荷電型分離膜の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

近年、分離操作において選択透過性を有する分離膜を用いた技術の進展はめざましく、各種の用途で実用化されている。かかる分離膜として、通常セルロース系、ポリイミド系、ポリアクリロニトリル系、ポリビニルアルコール系、ポリスルホ

ン系等の素材が使用されている。なかでもポリスルホン系樹脂のような疎水性高分子は、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐酸化剤性等の物理的および化学的性質に優れ、また製膜も容易な点から、各種用途に盛んに使用されている。

さらに近年荷電基を有する膜を作製することにより、新しい分離機能を付与し、また、耐汚染性の向上を実現しようとする試みがなされている。ポリスルホンを素材として荷電型分離膜を製造する方法としては、ポリスルホンに四級アンモニウム塩基を導入して四級アミノ化ポリスルホンを合成した後製膜する方法(例えば、特開昭62-42704号公報)や、スルホン酸基を導入してスルホン化ポリスルホンを合成した後製膜する方法(例えば、特開昭60-255110号公報)等が知られている。このほか、スルホン化ポリスルホンを限外ろ過膜上に塗布して複合膜化する方法(例えば、特開昭61-4505号公報)も提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

従来の四級アミノ化ポリスルホンあるいはスル

ホン化ポリスルホンを合成し、これを用いて製膜する方法では、合成の際使用する薬品の取扱いに注意を要すること、反応の制御が難しくまた反応と同時に素材の分解や副反応が起こる恐れがあること等から、工業レベル的にはふさわしい方法ではない。

したがって本発明の目的は、製造工程が簡単でしかも効率よく大量に製造できる荷電型分離膜の製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記従来技術の問題点を徹底的に検討した結果、凝固液に荷電基を有する親水性高分子を含有させると、凝固時に該親水性高分子が膜内部に拡散するが、この膜内部に拡散した親水性高分子は、意外にも洗浄によって完全に抽出されず膜内部及び膜表面に残存することを見出し、さらに検討した結果本発明に到達したものである。すなわち本発明は、合成高分子と溶媒、非溶媒又は膨潤剤からなる溶液をノズルから凝固液へ押し出して製膜する際に、凝固液として荷電基を有す

る0.1~20重量%の親水性高分子を含有する溶液を用いることを特徴とする荷電型分離膜の製造方法である。

本発明の特徴は、凝固液に荷電基を有する親水性高分子を含有した溶液を使用し、凝固時に該親水性高分子の拡散により該親水性高分子を膜表面や膜内部に残存させて荷電性効果をもたすことにある。したがって、乾湿式または湿式法を用いるものであれば限外濾過膜、精密濾過膜、透析膜等いずれにも適用することが可能である。また、膜の形状も特に制限はなく平膜状、中空糸状、チューブ状等に用いることができる。

本発明の製造方法において、製膜原液と親水性高分子の選択はほとんど制限はなく、製膜原液は公知の技術が利用できる。膜素材も例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル等の疎水性高分子や、セルロース系やポリビニルアルコール系、エチレン・ビニルアルコー

ル共重合体等の親水性高分子等が適用できる。

また、凝固液に添加する荷電基を有する親水性高分子も膜素材や製膜原液に制限されず、例えばビニルアルコール系、酢酸ビニル系、ビニルピロリドン系、アクリルアミド系、セルロース系、ポリアクリル酸等の荷電基を通常0.1~50モル%含有した変性ポリマーまたはコポリマー等を用いる。荷電基としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、四級アミノ基等が挙げられる。乾湿式または湿式法では、従来より凝固液として水を主成分とした凝固液を使用することが多いため、水溶性高分子が好適に用いられる。これらの親水性高分子は用途や処理液の特性等を考慮に入れて選択することができるが、実際には市販品を用いるのが便利である。中でもポリビニルアルコール系はアニオン及びカチオン変性ポリマーが市販されておりアセタール化等で容易に不溶化できるため好適に用いることができる。

例えば水、アルコール類、グリコール類等の膜素材に対して非溶媒または貧溶媒の単独または2

種類以上の混合溶液、またはそれらと溶媒との混合溶液等に荷電基を有する親水性高分子を添加した系が用いられるが、それらの非溶媒または貧溶媒は添加する親水性高分子に対して溶解できるものでなければならない。また、親水性高分子は凝固時に膜表面または膜中に拡散させ膜に取り込ませる必要がある。そのため親水性高分子の分子量は低い方が均一に分散し易く好ましいが、高分子量であれば添加量が少量で済む利点がある。したがって親水性高分子は、例えば、限外濾過膜や透析膜のように比較的緻密な膜は低分子量のものを、精密濾過膜のように比較的ポラスな膜は高分子量のものを用いるなど、膜の種類により親水性高分子の分子量を使い分ければよい。また分子量の異なるものを混合して用いることもできる。荷電基を有する親水性高分子の凝液液中への添加量はその種類や分子量、膜の種類等によって異なるが、通常0.1~20重量%が好適である。0.1重量%未満では十分な荷電性を付与することができず、20重量%を超えると過剰な親水性高分子の洗浄に

時間がかかり経済的ではない。

また、中空糸膜においては2重環状ノズルの中心部より押し出す内^部凝固液に荷電基を有する親水性高分子を添加すれば親水性高分子の濃度制御が容易である。これは過剰な親水性高分子量が少なくてすむ利点を有するのでコスト的に有利である。また、荷電基を有する親水性高分子を内部凝固液にのみ添加したり、外部凝固液にのみ添加することによって、片側の面、例えば処理液と接する面の方をより親水性高分子の残存率を高めて荷電性を増大させることもできる。

次に、凝固液に浸漬して得られた膜は水洗や熱水処理をして溶媒、添加剤を抽出する。この際、荷電基を有する親水性高分子として水溶性高分子を用いた場合は同時に抽出されるが、抽出される親水性高分子はほとんどが過剰分であって完全に抽出されることはない。これは、凝固時に親水性高分子が膜素材に取り込まれた格好で残るためと推測できるが、親水性高分子の効果を発揮する量は充分に残存する。しかし、水溶性高分子はこの

ままだと使用時にわずかながら溶出する恐れがあり、食品関係やメデイカル関係等の用途によって問題となる場合があるため、このような場合は物理的または化学的手段で親水性高分子を不溶化させることが好ましい。

このようにして製造された膜は、荷電性を有しているため、耐汚染性に優れているばかりでなくイオン交換性やイオン選択透過性等の特徴も有することができる。また、膜素材が疎水性高分子の場合は親水性も同時に有しており、乾燥しても透水性能が低下することはない。したがって、完全ドライ膜としても使用でき、これによってモジュール化、その保存や運搬等の作業性が大幅に向上するため、製造コストの低下につなげることができる。

(実施例)

次に本発明を実施例によって更に詳しく説明する。

なお、透水性の測定は、膜に25℃の純水で1kg/cm²の水圧をかけ、透過した純水の量を測定し

て算出した。

実施例1

ポリスルホン(UDELP-1700 アモコ社製)10重量%、ポリエチレングリコール(#500 三洋化成製)20重量%、ジメチルホルムアミド52重量%を混合溶解して製膜原液とした。これをアプリケーションを用い30℃でガラス板上にキャストイングし、20秒間空气中に放置したのちにアニオン(カルボキシル基)変性ポリビニルアルコール(KL-508 クラレ社製)5重量%、ジメチルホルムアミド80重量%、水15重量%で構成される50℃の凝固液に浸漬し凝固させた。できた膜を充分に水洗したのちに、硫酸存在下でグルタルアルデヒドを用いてポリビニルアルコールを架橋し、90℃の熱水で1hr洗浄して平膜を得た。

この膜の透水性は4.5ml/m²・hr・atmであり、乾燥膜1g当たりのカルボキシル基量は、0.2ミリ当量であつた。次に膜を乾燥し、その状態で透水性を測定したところ、透水性に変化は見られず荷電性と同時に恒久的な親水性も有していることを

確認した。

実施例2

実施例1の製膜原液を30℃に保ち、外径1.6mm、内径0.8mmの2重環状ノズルより内部凝固液としてアニオン変性ポリビニルアルコール(KL-508 クラレ製)3重量%、ジメチルホルムアミド80重量%、水17重量%で構成される30℃の混合溶液と同時に吐出し、10cmの加湿空气中を通した後、外部凝固液である50℃の水に浸漬し外径1.3mm、内径0.8mmの中空糸膜を得た。この膜を水洗して溶媒、ポリエチレングリコール、過剰のポリビニルアルコールを洗浄後、実施例1と同様にポリビニルアルコールの架橋と熱水処理を行い、50℃で8時間乾燥した。この膜の透水性は3.0ml/m²・hr・atmで、カルボキシル基量は0.1ミリ当量であつた。この膜をエタノール15重量%水溶液に浸漬しWE T化した後と、更に再乾燥した後と、それぞれ透水性を測定したが、透水性に変化はなく恒久的な親水性が認められた。

実施例3

特開平4-176330(4)

内部凝固液としてカチオン(四級化アミノ基)変性ポリビニルアルコール(c-508 クラレ社製)8重量%、ジメチルホルムアミド40重量%、水52重量%の混合溶液を用いた以外は実施例2同様にして中空糸膜を得た。この膜の透水性は $0.5\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ 、四級化アミノ基量は0.1ミリ当量であった。また、実施例2と同様な方法により恒久的な親水性を確認した。

実施例4

ポリスルホン10重量%、無水塩化リチウム1重量%、ジメチルアセトアミド80重量%を混合溶解して製膜原液とした。これを内部凝固液としてビニルピロリドン・4級化ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体(GAFQUAT #755G AF製)2重量%、ジメチルアセトアミド50重量%、水48重量%で構成される溶液と共に外径0.5mm、内径0.25mmの2重環状ノズルから40℃で吐出し、15cmの加湿空気中を通した後、外部凝固液である40℃の水に浸漬した。更に水洗30分、熱水処理60分を行い、60℃で乾燥して外径280μm、内径

200ミクロンの中空糸膜を得た。この膜の透水性は $0.5\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ 、4級化アミノ基量は0.4ミリ当量であった。

この膜を9600本を使用し1.7m²の人工透析用モジュールを作製した。水系での透析性能の測定結果を表1に示す。

表 1	
測定項目	測定値
Curves	185(ml/min)
Conduct.	170(ml/min)
Scale	0.01以下
Solvent	0.9
UPR	10.5(ml/min·m ² ·mmHg)
Q _m = 200ml/min, Q _d = 500ml/min	

(発明の効果)

本発明の製造方法によつて、耐汚染性に優れた高機能性の荷電型分離膜を容易に製造することができる。そのため、工業用途やメディカル用途等幅広い分野での使用が可能である。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 堅

手続補正書(自発)

平成4年2月7日

特許庁長官 森 沢 亘 殿

1. 事件の表示

特願平2-304865号

2. 発明の名称

荷電型分離膜の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
倉敷市瀬津1621番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 中村 尚夫

4. 代理人

倉敷市瀬津2045の1
株式会社 クラレ 内
電話 倉敷 0864 (25) 9325 (直通)
(6747) 弁理士 本多 堅
(東京連絡所)
株式会社 クラレ特許部
電話 東京 03-(3277)-9422
03 (3277) 3182

5. 補正の対象

明細書の全文

6. 補正の内容

別紙のとおり

明 細 書

1. 発明の名称

荷電型分離膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

膜素材と溶媒、非溶媒又は/及び膨潤剤からなる溶液をノズルから凝固浴へ押し出して製膜する際に、凝固液として荷電基を有する0.1~20重量%の親水性高分子を含有する溶液を用いることを特徴とする荷電型分離膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は蛋白等の吸着が少なく、かつ耐汚染性及び選択透過性に優れた荷電型分離膜の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

近年、分離操作において選択透過性を有する分離膜を用いた技術の進展はめざましく、各種の用途で実用化されている。かかる分離膜として、通常セルロース系、ポリイミド系、ポリアクリロニトリル系、ポリビニルアルコール系、ポリスルホ

ン系等の素材が使用されている。なかでもポリスルホン系樹脂のような疎水性高分子は、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐酸化剤性等の物性的および化学的性質に優れ、また製膜も容易な点から、各種用途に使用されている。

さらに近年荷電基を有する膜により新しい分離機能を付与し、耐汚染性を向上させる試みがなされている。ポリスルホンを素材として荷電型分離膜を製造する方法としては、ポリスルホンに四級アンモニウム塩基を導入して四級アミノ化ポリスルホンを合成した後製膜する方法（例えば、特開昭62-42704号公報）や、スルホン酸基を導入してスルホン化ポリスルホンを合成した後製膜する方法（例えば、特開昭60-255110号公報）等が知られている。このほか、スルホン化ポリスルホンを限外ろ過膜上に塗布して複合膜化する方法（例えば、特開昭61-4505号公報）も提案されている。

（発明が解決しようとする課題）

従来の四級アミノ化ポリスルホンあるいはスル

ホン化ポリスルホンを合成し、これを用いて製膜する方法は、合成の際使用する薬品の取扱いに注意を要すること、反応の制御が難しく、また反応と同時に素材の分解や副反応が起こる恐れがあること等から実用的な方法とは言い難い。

したがって本発明の目的は、製造工程が簡単で、しかも効率よく大量に製造できる荷電型分離膜の製造方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは、上記従来技術の問題点を徹底的に検討した結果、荷電基を有する親水性高分子を含有させた凝固液を使用して、凝固時に膜内部に親水性高分子を拡散させると、この膜内部に拡散した親水性高分子は、意外にも洗浄によつて完全に抽出除去されず膜内部及び膜表面に残存することを見出し、さらに検討した結果本発明に到達したものである。すなわち本発明は、膜素材と溶媒、非溶媒又は／及び膨潤剤からなる溶液をノズルから凝固液へ押し出して製膜する際に、凝固液として荷電基を有する0.1～20重量%の親水性高

分子を含有する溶液を用いることを特徴とする荷電型分離膜の製造方法である。

本発明は、凝固液に荷電基を有する親水性高分子を含有した溶液を使用し、凝固時に該親水性高分子の拡散により該親水性高分子を膜表面や膜内部に残存させて荷電性効果を付与させるものである。したがって、乾湿式または湿式法を用いるものであれば限外ろ過膜、精密ろ過膜、透析膜等いずれにも適用することが可能である。また、膜の形状も特に制限はなく平膜状、中空糸状、チューブ状等に用いることができる。

製膜原液は、従来より知られている公知技術をそのまま用いることが可能であり、通常膜素材と非溶媒又は／及び膨潤剤を溶媒で溶解した溶液を使用すると高い透過性能を有する膜が作製できるため好ましい。

膜素材は、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル等の疎水性高

分子や、セルロース系やポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の親水性高分子等が適用できる。

非溶媒や膨潤剤は膜透過性能の向上や膜の孔径の制御等に用いられるものであり、膜素材や溶媒によりその種類や添加量が異なるが、一般的に水、アルコール類、グリコール類、エステル類、グリセリン、有機酸ポリエチレングリコール、無機塩類等の単独あるいは2種類以上の混合物が用いられる。これらの添加量は、製膜原液が透明均一な性状を示す範囲内になるように添加することが好ましいが、半透明状態、すなわち半相分離状態で製膜することもある。

溶媒は膜素材と非溶媒又は／及び膨潤剤を溶解できるものであれば特に制限はないが、親水性高分子を膜中に分散させるために親水性高分子の良溶媒であることが必要であり、この条件を満足するものであれば使用できる。

凝固液には、例えば水、アルコール類、グリコール類、エステル類、グリセリン等の、膜素材に

対して非溶媒又は貧溶媒の単独又は2種類以上の混合溶液、あるいはそれらと溶媒との混合溶液に荷電基を有する親水性高分子を添加した系が用いられるが、これらの混合溶液は親水性高分子が溶解できるものでなければならない。溶媒を凝固液中に添加すると凝固速度が遅くなり膜の孔径を大きくすることができるため、孔径制御に役立つ。これらの凝固液の種類と製膜原液の選択により透析膜レベルから精密濾過レベルまでの孔径制御が可能である。

凝固液に添加する荷電基を有する親水性高分子は膜素材や製膜原液に制限されず、例えばビニルアルコール系、酢酸ビニル系、ビニルピロリドン系、アクリルアミド系、セルロース系、ポリアクリル酸等の荷電基を通常0.1～50モル含有した変性ポリマーまたはコポリマー等を用いる。荷電基としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、四級アミノ基等が挙げられる。乾湿式または湿式法では、従来より凝固液として水を主成分とした凝固液を使用することが多いため、水溶性

高分子が好適に用いられる。ただし、水溶性高分子の場合は、使用時に膜から溶出する恐れがある。水溶性高分子の膜からの溶出を防止するには通常物理的又は化学的手段で親水性高分子を不溶化して膜中に固定化させる。これらの親水性高分子は用途や処理液の特性等を考慮に入れて選択することができるが、通常市販品を用いるのが便利である。中でもポリビニルアルコール系はアニオン及びカチオン変性ポリマーが市販されており好適に用いることができる。

荷電基を有する親水性高分子を膜中に残存させ易くするためには、通常平均分子量が1万以上の親水性高分子が好適に用いられる。平均分子量が小さい親水性高分子は膜中に均一に分散させ易いが、膜の種類によつては洗浄によつて抽出される量が多くなり親水性高分子の残存量が期待したほど増加しない恐れがある。高分子量の親水性高分子は膜中に残存させ易くなるが、逆に余剰の親水性高分子を洗浄除去することが困難になる場合があり親水性高分子の添加量は自づと制限される。

従つて、使用する親水性高分子の分子量は、膜素材、親水性高分子、あるいは膜の種類により適宜決定することができる。例えば限外濾過膜や透析膜のように緻密な膜は比較的分子量の低い親水性高分子を用い、精密濾過膜等の孔径の大きな膜は比較的分子量の高い親水性高分子を用いるというように、使用する親水性高分子の分子量を使い分けるとよい。また、平均分子量の異なるものを混ぜ合わせて使用することもできる。親水性高分子の添加量は親水性高分子の平均分子量によつて異なるが、通常0.1～20重量％、好ましくは0.5～10重量％が適当である。0.1重量％より小さいと十分な荷電性効果が得られず、20重量％より多くなると余剰の親水性高分子の洗浄に時間がかかるため経済的ではない。

本発明では乾湿式又は湿式法を用いノズル等から押し出された製膜原液を直接凝固液に浸漬するか、又は空気中を通した後に凝固液に浸漬し、溶媒、非溶媒や膨潤剤を抽出した後膜を形成する。凝固液で形成された膜は水洗又は温水洗で溶媒、

非溶媒、膨潤剤、親水性高分子を抽出するが、親水性高分子は特別な手段を用いない限り一般的な水洗や熱水洗では完全に抽出されず、少なくとも膜としての荷電性効果を満たす量は充分に残存する。特別な手段とは、膜を膨潤させる溶液を用いて洗浄することをいう。親水性高分子が完全に抽出されず膜中に残存する理由としては、膜が凝固する段階で親水性高分子が内部に拡散し、疎水性高分子とある程度からみ合った状態で完全に凝固することによつて膜中に固定化されるためと推測される。従つて、後から親水性高分子溶液中に膜を浸漬して親水性高分子を残存させる含浸法とは製造方法や親水性高分子の残存形態も異なり、洗浄で抽出されることや膜の使用時に溶出してくることはほとんどない。

水洗又は温水洗された膜は、次いで必要に応じて90℃以上の熱水処理や、場合によつては親水性高分子の不溶化処理が行われる。これらの処理を終えた膜は、例えば碎等で挽きとり乾燥される。

このように本発明の特徴は、凝固液に荷電基を

有する親水性高分子を含有する溶液を使用し、凝固中に親水性高分子の拡散により該親水性高分子を膜内部や内外表面に残存させて、膜に荷電性効果をもたすことにある。従つて、膜素材又は製膜原液と凝固液に添加される親水性高分子の相互作用をあまり考慮する必要はない。例えば、膜素材と親水性高分子の溶液中で相溶性が悪く製膜原液中へ親水性高分子を添加することが困難な場合でも、本発明の方法を採用すると親水性高分子を含有する膜を容易に製造することができる。

また、膜素材を変性させることがないので、変性による膜素材の物理的強度の低下や素材特性の変化などはなく、膜素材の物理的及び化学的特性を十分発揮させることができる。

従つて、膜素材や親水性高分子、更には荷電基は用途、目的、処理する液の特性等を考慮してそれらに有用な素材を通宜選択することができるため、その用途に最適な膜を製造することが可能である。

中空糸膜の製造においては2重環状ノズルの中

心部より押し出す内部凝固液に荷電基を有する親水性高分子を添加すれば親水性高分子の濃度制御が容易であり、また親水性高分子量が少なくても有利点を有するのでコスト的に有利である。また、荷電基を有する親水性高分子を内部凝固液にのみ添加したり、外部凝固液にのみ添加することによつて、片側の面、例えば処理液と接する面をより親水性高分子の残存率を高めて荷電性を増大させることもできる。

このようにして製造された膜は、荷電性を有しているため、耐汚染性に優れているばかりでなくイオン交換性やイオン選択透過性等の特徴も有する。また、膜素材が疎水性高分子の場合は親水性も同時に有しており、乾燥しても透水性能が低下することはない。したがつて、完全ドライ膜としても使用でき、これによつてモジュール化、その保存や運搬等の作業性が大幅に向上するため、製造コストの低下につなげることができる。

(実施例)

次に本発明を実施例によつて更に詳しく説明す

る。

なお、透水性の測定は、膜に25℃の純水で1kg/cm²の水圧をかけ、透過した純水の量を測定して算出した。

実施例1

ポリスルホン(UDDEL P-1700アモコ社製)19重量部、ポリエチレングリコール(#600三洋化成製)29重量部、ジメチルホルムアミド52重量部を混合溶解して製膜原液とした。これをアプリケーションを用い30℃でガラス板上にキャストし、20秒間空気に放置したのちにアニオン(カルボキシル基)変性ポリビニルアルコール(KL-506クラレ社製)5重量部、ジメチルホルムアミド80重量部、水15重量部で構成される50℃の凝固液に浸漬し凝固させた。得られた膜を充分に水洗したのちに、硫酸存在下でグルタルアルデヒドを用いてポリビニルアルコールを架橋し、90℃の熱水で1hr洗浄して平膜を得た。

この膜の透水性は4.5 ml/m²・hr・atmであり、

乾燥膜1g当たりのカルボキシル基量は、0.2ミリ当量であつた。次にこの膜を乾燥し、その状態で透水性を測定したところ、透水性に変化は見られず荷電性と同時に恒久的な親水性も有していることが確認された。

実施例2

実施例1で用いた製膜原液を30℃に保ち、外径1.6mm、内径0.8mmの2重環状ノズルより内部凝固液としてアニオン変性ポリビニルアルコール(KL-506クラレ製)3重量部、ジメチルホルムアミド80重量部、水17重量部で構成される30℃の混合溶液と同時に吐出し、10cmの加湿空気中を通した後、外部凝固液である50℃の水に浸漬し、外径1.3mm、内径0.8mmの中空糸膜を得た。この膜を水洗して溶媒、ポリエチレングリコール、過剰のポリビニルアルコールを洗浄除去後、実施例1と同様にポリビニルアルコールの架橋と熱水処理を行つた後、60℃で8時間乾燥した。この膜の透水性は3.0 ml/m²・hr・atmで、カルボキシル基量は0.1ミリ当量であつた。この膜

特開平4-176330(B)

をエタノール75重量%水溶液に浸漬した後と、浸漬後更に再乾燥した後のそれぞれの透水性を測定したが、透水性に変化はなく恒久的な親水性が認められた。

実施例3

内部凝固液としてカチオン(四級化アミノ基)変性ポリビニルアルコール(0-506 クラレ社製)8重量%, ジメチルホルムアミド40重量%, 水52重量%の混合溶液を用いた以外は実施例2と同様にして中空糸膜を得た。この膜の透水性は $0.5 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 、四級化アミノ基量は0.1ミリ当量であつた。この膜も実施例2と同様な方法でエタノール水溶液に浸漬後、および乾燥後の透水性を測定したが、透水性に変化はなく恒久的な親水性を確認した。

実施例4

ポリスルホン19重量%, 無水塩化リチウム1重量%, ジメチルアセトアミド80重量%を混合溶解して製膜原液とした。これを内部凝固液としてビニルピロリドン・4級化ジメチルアミノエテ

ルメタクリレート共重合体(GAFQUAT #755G AF製)2重量%, ジメチルアセトアミド50重量%, 水48重量%で構成される溶液と共に外径0.5mm、内径0.25mmの2重環状ノズルから40℃で吐出し、15cmの加湿空气中を通した後、外部凝固液である40℃の水に浸漬した。更に水洗30分、熱水処理60分を行い、60℃で乾燥して外径290 μm 、内径200ミクロンの中空糸膜を得た。この膜の透水性は $0.5 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 、4級化アミノ基量は0.4ミリ当量であつた。

この膜を9600本を使用し1.7 m^2 の人工透析用モジュールを作製した。水系での透析性能の測定結果を表1に示す。

表 1

測定項目	測定値
Curea.	195 (ml/min)
Cerent.	170 (ml/min)
ScALB.	0.01 以下
Scinu.	0.9
UFR	10.5 (ml/min $\cdot\text{m}^2\cdot\text{mmHg}$)

$Q_B = 200 \text{ ml/min}$, $Q_D = 500 \text{ ml/min}$

(発明の効果)

本発明の製造方法によつて、耐汚染性に優れた高機能性の荷電型分離膜を容易に製造することができる。そのため、工業用途やメディカル用途等の幅広い分野での使用が可能である。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

Reference 1

JP Patent Application Disclosure No. 4-176330; 24 June 1992

Title: Process for producing a charged separation membrane

JP Patent Application No. 2-304865; 9 November 1990

Applicant: Kurary Co., Ltd. (Kurashiki, Okayama, Japan)

[page 2, upper right column, line 4 to page 3, upper right column, line 15]

The present invention is characterised by using a solution containing charged group-having hydrophilic polymers as coagulation solution, and making the hydrophilic polymers remain on the membrane surface and inside the membrane by diffusion of the hydrophilic polymers in the coagulation leading to a charging effect. Thus, it is possible to apply anything using dry-wet method or wet method to either of ultrafiltration membrane, microfiltration membrane, dialysis membrane. Moreover, the shape is not particularly limited, e.g. can be a flat sheet, hollow fibres, tube, etc.

In the present production process, there are almost no limitations regarding the stock solution and the hydrophilic polymers. Known membrane-forming stock solutions can be used. E.g. hydrophobic polymers, like polysulfone, polyether-sulfone, polyamide, polyimide, polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, polyvinyl chloride, methyl polymethacrylate; and hydrophilic polymers, like cellulose-based, polyvinyl alcohol-based, ethylene/vinylalcohol copolymers can be used.

And the charged group-having hydrophilic polymers to be incorporated into a coagulation solution are not limited by materials for membranes and a membrane-forming solution; for instance, modified polymers or copolymers containing normally 0.1 to 50 mol% of charged group, such as vinylalcohol-based, vinyl acetate-based, vinylpyrrolidone-based, acrylamide-based, cellulose-based, polyacrylic acid, are used. As charged groups, there are e.g. carboxyl group, sulfonate group, quaternary amino group. For the dry-wet method or wet method hitherto applying mostly a coagulation solution mainly composed of water, water-soluble polymers are favoured. Those hydrophilic polymers can be chosen, when taking the use, and the properties of treatment solutions into account, commercially available materials can be conveniently used. Among others, anionic and cationic modified polymers of polyvinyl alcohol-based which are commercially available and are easily insolubilised with acetalisation can be favourably used.

For instance, a system wherein charged group-having hydrophilic polymers are incorporated into single or a mixture of at least two non-solvent or poor solvent against membrane materials, such as water, alcohols, glycols, or a mixture of those with solvents is used; those nonsolvents or poor solvents must be capable of solving to-be-incorporated hydrophilic polymers. And for the hydrophilic polymers need to be dispersed on the membrane surface and inside the membrane in the coagulation and to be taken up by the membrane; hydrophilic polymers of lower molecular weight which are apt to be uniformly dispersed are favourable; the higher molecular weight is advantageous because of a small incorporation amount. Accordingly the molecular weight of the hydrophilic polymers will be chosen depending on sorts of membranes, for instance the hydrophilic polymers of a small molecular weight are used for the relatively dense membranes, such as ultrafiltration membrane and dialysis membrane, whereas those of high molecular weight are used for relatively porous membranes, such as microfiltration membrane. And a mixture of them with different molecular weights may be used.

The incorporation amount of charged group-having hydrophilic polymers into a coagulation solution differs depending on sorts and molecular weights thereof, and sorts of membranes; normally 0.1 to 20 weight-% is preferred, while less than 0.1 % does not provide sufficient charge, an amount exceeding 20 weight-% is not economical since it takes a long time to wash off an excess of hydrophilic polymers.

In the hollow fibre membrane, if charged group-having hydrophilic polymers are added to an inner coagulation solution extruded from the centre of a double annular nozzle, it is easy to control a concentration of the hydrophilic polymers, which decreases the excess of hydrophilic polymer amount and is economically preferred. By adding the charged group-having hydrophilic polymers either exclusively to an inner coagulation solution or exclusively to an outer coagulation solution, it is also possible to significantly increase the hydrophilic polymer's residual rate on one side, such as a surface adjacent to the treatment solution, to increase the charge property.

Next, the membrane obtained by having impregnated with a coagulation solution is subjected to washing with water or hot water treatment to extract solvent, additives, wherein if water-soluble polymers are used as charged group-bearing hydrophilic polymers, they are simultaneously extracted; nevertheless, the extracted hydrophilic polymers are in excess and are never completely extracted. It is conceived that which is because the hydrophilic polymers in the form of being taken up by the membrane material remain during the coagulation, wherein an amount sufficient to perform an effect of hydrophilic polymers remains. However, if the water soluble polymer is as it is, there is the possibility it would melt during the use, and that problems would arise depending uses in foods and medicine; so that on such occasion it is preferable to insolubilise the hydrophilic polymers by physical or chemical means.

The produced membrane does - due to being charged - not only possess good antifouling properties but also has advantageous characteristics, such as ion-exchange property and ion-selective permeability. If the membrane material is a hydrophobic polymer it simultaneously possesses hydrophilicity; even in a dry state, the water-permeability never decreases. Thus it can be applied as a completely dry membrane, for modulization and the performance, such as storage and transportation, significantly improves, which can lead to a reduction of production costs.

...

[page 7, lower right column, line 6 to page 8, upper left column, line 4]

Example 2

The membrane-forming stock solution used in Example 1 which was kept to 30 °C and an inner coagulation solution which was a mixture solution of 30 °C made of anionic modified polyvinyl alcohol (KL-506, manufactured by Kuraray) 3 weight-%, dimethylformamide 80 weight-%, water 17 weight-% were simultaneously discharged from a double annular nozzle of outer diameter 1.6 mm and inner diameter 0.8 mm; after passing through the humidified air of 10 cm, [the solution] was impregnated with an outer coagulation solution which is water of 50 °C to provide a hollow fibre membrane of outer diameter 1.3 mm and inner diameter 0.8 mm. This membrane was washed with water to remove polyethylene glycol and an excess of polyvinyl alcohol, then crosslinking with polyvinyl alcohol and a hot water treatment were carried out in the same manner as Example 1, and drying effected at 60 °C for 8 hours. The water-permeability of this membrane was $30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$, and the carboxyl group amount was 0.1 equivalents. The respective water-permeability of this membrane after immersion into an aqueous solution of ethanol 75 weight-%, and re-drying was unchanged and constant hydrophilicity was observed.

...

PRODUCTION OF CHARGE TYPE SEPARATION MEMBRANE

Publication number: JP4176330

Publication date: 1992-06-24

Inventor: KOMATSU KENSAKU; OKAMOTO TAKEHIKO;
KUSUDO OSAMU

Applicant: KURARAY CO

Classification:

- International: **B01D71/38; B01D71/68; B01D71/82; B01D71/00;**
(IPC1-7): B01D71/38; B01D71/82

- European: B01D71/68

Application number: JP19900304865 19901109

Priority number(s): JP19900304865 19901109

Report a data error here

Abstract of JP4176330

PURPOSE: To efficiently produce a charge-type separation membrane in a simple production process by extruding a soln. comprising a synthetic polymer and a solvent, nonsolvent or swelling agent through a nozzle into a coagulation bath of a specified compsn. to form a membrane.

CONSTITUTION: The charge type separation membrane is produced by extruding a soln. comprising a synthetic polymer and a solvent, nonsolvent or swelling agent through a nozzle into a coagulating soln. This coagulating liquid contains 0.1-20wt.% hydrophilic polymer having charged groups. The material for the membrane is polysulfone, polyethersulfone, polyamide, polyimide, polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, polyvinyl chloride, etc. The hydrophilic polymer having charged groups to be added to the coagulating soln. is, for example, modified polymers or copolymers containing charged groups such as polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, polyvinylpyrrolidone, polyacrylamide, cellulose, polyacrylic acid, etc. The charged group is, for example, carboxylic groups, sulfo group, quaternary amino group, etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(122233C)

Partial translation of Reference 1:

JP Pat. Application Disclosure No. 04-176330 - 24 JUN 1992

Application No. 02-304865 - 9 NOV 1990

Applicant: K.K. Kuraray, Okayama, JP

Title: Method for the production of charged separation
membrane

[Claim] (single claim).

1. A method for the production of a charged separation membrane, characterized by using as a coagulation liquid a solution containing 0.1 to 20 % by weight of hydrophilic polymer having charged groups in producing a membrane by extruding a solution comprising a synthetic polymer and a solvent, nonsolvent or swelling agent from a nozzle to a coagulation bath.

[Excerpt from the specification]

[Industrial application of the invention].

The present invention concerns a method for the production of a charged separation membrane with reduced adsorption of proteins, etc. and superior stain resistance and selective permeability.

. . .

The feature of the present invention lies in using as the

coagulation liquid a solution containing a hydrophilic polymer having charged groups, and a charge effect can be obtained by causing the hydrophilic polymer to remain on the membrane surface and in the membrane by the diffusion of the hydrophilic polymer at the time of coagulation. The present invention is therefore applicable to the production of ultrafiltration membrane, microfiltration membrane, dialysis membrane and the like carried out by wet and dry process or wet process. There is no limitation to the shape of the membrane, and the present invention is applicable to the production of membranes in various forms such as a sheet membrane, hollow fiber membrane, tubular membrane, etc.

. . .

The hydrophilic polymer having charged groups to be added to the coagulation liquid is not restricted by the material or the stock solution of the membrane and modified polymer or copolymer based on vinyl alcohol, vinyl acetate, vinyl pyrrolidone, acrylamide, cellulose, polyacrylic acid, etc. normally containing 0.1 to 50 mol % of charged groups can be used as such hydrophilic polymer, for example. Examples of the charged group are carboxyl group, sulfonic acid group, quaternary amino group, etc. Water-soluble polymers are preferably used, since it is conventional to use coagulation liquids mainly comprising water in a wet and dry process or wet process.

Suitable hydrophilic polymer can be selected in consideration of the use and properties of the treatment liquid, and a commercially available product can be conveniently used. Anionic and cationic modified polymers based on polyvinyl alcohol are commercially available and can be preferably used, since it can be easily insolubilized by acetalization, etc.

PRODUCTION OF CHARGE TYPE SEPARATION MEMBRANE

Publication number: JP4176330 (A)

Publication date: 1992-06-24

Inventor(s): KOMATSU KENSAKU; OKAMOTO TAKEHIKO; KUSUDO OSAMU

Applicant(s): KURARAY CO

Classification:


- **International:** B01D71/38; B01D71/68; B01D71/82; B01D71/00; (IPC1-7): B01D71/38; B01D71/82

- **European:** B01D71/68

Application number: JP19900304865 19901109

Priority number(s): JP19900304865 19901109

Also published as:

 JP2519831 (B2)

Abstract of JP 4176330 (A)

PURPOSE: To efficiently produce a charge-type separation membrane in a simple production process by extruding a soln. comprising a synthetic polymer and a solvent, nonsolvent or swelling agent through a nozzle into a coagulation bath of a specified compsn. to form a membrane. **CONSTITUTION:** The charge type separation membrane is produced by extruding a soln. comprising a synthetic polymer and a solvent, nonsolvent or swelling agent through a nozzle into a coagulating soln. This coagulating liquid contains 0.1-20wt.% hydrophilic polymer having charged groups. The material for the membrane is polysulfone, polyethersulfone, polyamide, polyimide, polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, polyvinyl chloride, etc.; The hydrophilic polymer having charged groups to be added to the coagulating soln. is, for example, modified polymers or copolymers containing charged groups such as polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, polyvinylpyrrolidone, polyacrylamide, cellulose, polyacrylic acid, etc. The charged group is, for example, carboxylic groups, sulfo group, quaternary amino group, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide